

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-509609

(P2002-509609A)

(43) 公表日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

C

27/22

27/22

A

29/18

29/18

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-507230
(86) (22) 出願日 平成10年6月26日 (1998.6.26)
(85) 翻訳文提出日 平成11年12月28日 (1999.12.28)
(86) 国際出願番号 PCT/US98/13121
(87) 国際公開番号 WO99/01733
(87) 国際公開日 平成11年1月14日 (1999.1.14)
(31) 優先権主張番号 08/887, 387
(32) 優先日 平成9年7月2日 (1997.7.2)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 デュラセル、インコーポレーテッド
アメリカ合衆国コネチカット州、ベゼル、
パークシャー、コーボレイト、パーク (番
地なし)
(72) 発明者 ジャック、トレガー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州、クイ
ンシー、コーブ、ウェイ、200
(72) 発明者 デイビッド、エヌ、クレイン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州、フラ
ンクリン、ドーバー、サークル、50
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

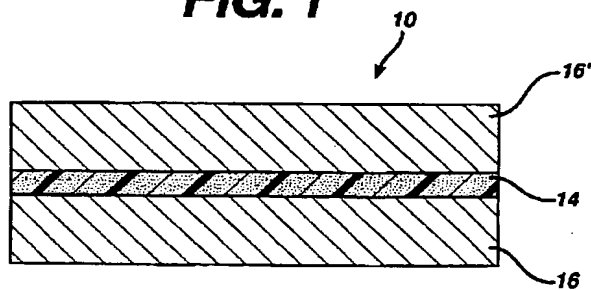
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機溶媒蒸気検出器

(57) 【要約】

本発明は、有機の液体および/または蒸気に対して感受性である、支持されたまたは非支持の膨潤性ポリマー材料からなる、有機の液体および/または蒸気を含有するリチウムイオン電池および他の装置において有用な、有機の液体および/または蒸気の検出器に関する。膨潤性ポリマー材料は、必要に応じて、導電性粒子を充填することができる、ポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物である。検出器およびそれを含有する装置を製造する方法がまた開示される。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

1. 有機の液体および／または蒸気に暴露されたとき、体積を変化することができる、膨潤性のポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物である膨潤性ポリマー材料からなる検出器。
2. 前記膨潤性ポリマー材料が導電性粒子で充填されている、請求項 1 に記載の検出器。
3. 前記膨潤性ポリマー材料が支持フィルム、回路板またはカード上に支持されている、請求項 1 または 2 に記載の検出器。
4. 前記支持材料が支持フィルムである、請求項 3 に記載の検出器。
5. 前記導電性粒子がカーボンブラック、グラファイト、銀、錫、金、パラジウム、ニッケルおよびそれらの混合物から成る群より選択される、請求項 2 に記載の検出器。
6. 前記導電性粒子がカーボンブラック粒子とグラファイト粒子との混合物である、請求項 5 に記載の検出器。
7. 前記膨潤性ポリマー材料が約 30℃未満のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載の検出器。
8. 前記膨潤性ポリマー材料が有機の液体および／または蒸気を吸収しかつ対応する体積膨張をすることができる、架橋したポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載の検出器。
9. 前記ポリマー材料が極性または非極性のポリマーまたはコポリマーから構成されている、請求項 1 に記載の検出器。
10. 前記膨潤性ポリマー材料がフルオロエラストマー、ウレタン、ネオプレン、ポリアクリレート、ポリサルファイド、ブチル、シリコーン、および／またはそれらの物理的混合物から成る群より選択されるポリマーである、請求項 9 に記載の検出器。
11. 前記コポリマーがアクリロニトリルースチレンーブタジエン、アクリロニトリルーブタジエンおよびスチレンーイソプレン、スチレンーブタジエンおよびスチレンーブタジエンーイソプレン、ブチルゴム、イソプレンゴムおよびそ

これらの物理的混合物から成る群より選択される、請求項 9 に記載の検出器。

12. 前記膨潤性ポリマー材料がフルオロエラストマーである、請求項 10 に記載の検出器。

13. 前記導電性粒子が平らな形状のフレークまたは球形の粉末である、請求項 2 に記載の検出器。

14. 前記導電性粒子が約 10 nm ～ 約 100 ミクロンの範囲の粒度を有する、請求項 2 に記載の検出器。

15. 前記導電性粒子が約 0.01 ～ 約 50 ミクロンの粒度を有する、請求項 14 に記載の検出器。

16. 前記支持フィルムが約 0.5 ～ 約 50 ミルの厚さを有する、請求項 4 に記載の検出器。

17. 前記膨潤性ポリマー材料が約 1 ～ 約 90 % の前記導電性粒子を含有する、請求項 2 に記載の検出器。

18. 前記膨潤性ポリマー材料が約 1 ～ 約 30 ミルの厚さを有する均一な湿った薄いフィルムとして支持材料に適用されている、請求項 1 に記載の検出器。

19. 前記膨潤性ポリマー材料が、乾燥後、約 0.1 ～ 約 1.5 ミルの厚さを有する、請求項 18 に記載の検出器。

20. 前記膨潤性ポリマー材料が非支持であり、そして 2 つの多孔質または非多孔質の導電性板の間に位置する、請求項 1 に記載の検出器。

21. 前記膨潤性ポリマー材料が非支持であり、そして伝達機械的トランスデューサーと受容機械的トランスデューサーとの間に位置する、請求項 1 に記載

の検出器。

22. 極性の有機の液体および／または蒸気と接触したとき、膨潤する、膨潤性ポリマー材料からなる、電池パックにおいて有用な検出器。

23. 前記膨潤性ポリマー材料が極性のポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物である、請求項 22 に記載の検出器。

24. 前記膨潤性ポリマー材料に導電性粒子が充填されている、請求項 22 に記載の検出器。

25. 基材の少なくとも1つの表面上にコーティングされた有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料を有する支持フィルムを準備し、そして前記コーティングされた支持フィルムを打抜いて、約20オーム～約1メガオーム／平方の電気抵抗を有する材料を形成する、ことからなる、電池パックにおいて有用な有機の液体および／または蒸気の検出器を製造する方法。

26. 前記膨潤性ポリマー材料が、有機の液体および／または蒸気に暴露されたとき、体積変化を示すことができるポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物である、請求項25に記載の方法。

27. 前記ポリマー材料に導電性粒子が充填されている、請求項26に記載の方法。

28. 導電性ワイヤーを前記打抜きフィルムに取付けることをさらに含む、請求項25に記載の方法。

29. 前記打抜きフィルムを回路板またはカードに直接結合することをさらに含む、請求項25に記載の方法。

30. 前記コーティングを、はけ塗り、浸漬、ナイフ塗布、グラビア、ワイヤーコーティングまたはスプレーにより適用する、請求項25に記載の方法。

31. 前記コーティングをワイヤーコーティングにより適用する、請求項30に記載の方法。

32. 前記導電性ワイヤーがCuまたはAgのワイヤーである、請求項28に記載の方法。

33. Agエポキシ接着剤を使用して、前記ワイヤーを取付ける、請求項32に記載の方法。

34. Agエポキシ接着剤を使用して、前記打抜きフィルムを回路板またはカードに結合する、請求項25に記載の方法。

35. 回路素子をその上に有する回路板またはカードを準備し、そして前記回路素子上に膨潤性ポリマー材料を印刷する、ことからなる、検出器を回路板またはカードに形成する方法。

36. 前記膨潤性ポリマー材料が、有機の液体および／または蒸気に暴露さ

れたとき、体積変化を示すことができるポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物である、請求項 35 に記載の方法。

37. 前記ポリマー材料に導電性粒子が充填されている、請求項 36 に記載の方法。

38. 電池により動力を付与される装置に電池パックを接続する端子手段と、前記端子手段に接続された少なくとも 1 つの再充電可能な電池または一次電池を包含する電池と、前記電池に接続された請求項 1 または 22 に記載の検出器とを含んでなる電池パック。

39. 前記再充電可能な電池がリチウムイオン電池である、請求項 38 に記載の電池パック。

40. 前記電池により動力を付与される装置がノート型コンピューター、ビデオカメラまたは携帯電話である、請求項 38 に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

有機溶媒蒸気検出器

本発明は、一般に、有機の液体および／または蒸気の検出器に関し、さらに詳しくは、電池で作動する装置またはインテリジェント・オン・ボード電池コントローラーと組合わせて使用できる電池パック検出器に関する。本発明の検出器は、必要に応じて、その中に分散した導電性粒子を含有することができる、有機液体で膨潤性のポリマー材料からなる。本発明の検出器（支持されていてもよいし、支持されていなくてもよい）は、再充電可能な電池または一次電池において典型的には見出される有機の液体および／または蒸気、ならびに容器中のこのような有機液体のレベルの検出において、高度に感受性である。

インテリジェント携帯電子装置（例えば、ノート型コンピューター、ビデオカメラ、携帯電話等）の出現によって、安全性を維持し、ある場合において、インテリジェント装置と通信して電池の現在の充電状態および最大の電池の寿命を維持するために電池を最良に再充電する方法に関する正確な情報を提供し、こうして最大の充電－放電の回数を可能とする、再充電可能な電池および一次電池の開発が可能となった。このような電池を使用する、このようなインテリジェント携帯電子装置のユーザーは、どれだけ多くの充電量が電池の中に残っているかを知ることができるばかりでなく、かつまた種々の電力消費状態における作動時間を知ることができる。これにより、ユーザーは残留する充電状態についての使用寿命で最大の使用を可能とする操作モードを選択しかつ、装置の作動時間を長くする方法を選択することができる。

再充電可能な電池および一次電池は信頼性がある、経済的なエネルギー源であるが、ある環境下（例えば、種々の充電－放電サイクルの間）に、電池の漏れが

発生し、電子装置および安全装置の作動に悪影響を及ぼすことがある。漏れは典型的には電池それ自体の構成の欠陥により引き起こされるか、あるいは電池のサイクリングの間の電解ガスの発生、あるいは電池を破裂させるか、または密閉を破壊することがある高温の発生により引き起こされる。漏れは再充電可能な電池および一次電池においては通常発生しないが、電池は典型的には装置の電子回路

に近接するので、漏れは携帯装置の電子安全回路に悪影響を及ぼすことがある。

こうして、電池の中に存在する有機の液体および／または蒸気に対して高度に感受性である漏れ検出器を含有する、電池パックが要求されている。電子装置は、漏れを感知をすると、パックを温和とするために十分な時間を有する。安全性を維持することによって、パックは修理、交換などに戻ることができるであろう。ユーザーは、また、パックが致命的な損傷を受けており、交換するか、あるいは性質すべきであるという、信号を受けることができるであろう。

したがって、本発明の1つの目的は、電池パックにおいて使用するか、あるいはインテリジェント携帯電子装置と組み合わせて使用できる検出器を提供することである。

本発明の他の目的は、極性および／または非極性有機の液体および／または蒸気に対して高度に感受性であり、こうしてこのような有機の液体および／または蒸気が付近の電池またはこのような有機の液体および／または蒸気を含有する他の源により放出された場合、急速な応答を提供する、検出器を提供することである。

本発明のそれ以上の目的は、種々の装置の漏れおよび／または容器中の有機液体の流体レベルを検出するために使用できる検出器を提供することである。

本発明の他の目的は、可逆的応答を提供することである。すなわち、検出器は容器からの有機の液体および／または蒸気の除去の信号を発生することができる。

これらならびに他の目的は、本発明によれば、必要に応じて、その中に分散した導電性粒子を含有することができる、支持されているか、あるいは支持されていない有機液体で膨潤性のポリマー材料からなる検出器を提供することによって達成される。すなわち、本発明の検出器は、有機の液体および／または蒸気に暴露されたとき、体積変化を示すことができる膨潤性ポリマー材料からなる。

液体の膨潤の結果として、ポリマー材料の体積の変化は、引き続いて、電気信号の応答、例えば、抵抗、キャパシタンスまたはトランスデューサーの音響的インダクタンスを生成することができる。ポリマー材料の特質は、ターゲット液体

の溶解度のパラメーター、例えば、極性および水素結合指数に依存する。一般に、ポリマー材料の溶解度パラメーターはターゲット液体に類似する。こうして、極性の液体および／または蒸気を探求するとき、ポリマー材料は極性の膨潤性ポリマー材料から構成されている。同様に、非極性の膨潤性ポリマー材料が非極性の有機の液体および／または蒸気の検出に使用される。

好ましい抵抗モードにおいて操作するとき、ポリマー材料に導電性粒子を充填し、そしてポリマー材料を導電性端子の間で電気的に結合する。ポリマー材料を機械的に支持する担体の少なくとも1つの側上にコーティングするか、あるいはポリマーを支持しないことができる。ポリマー材料の有機液体の膨潤は分散した導電性粒子の間の距離を増加し、対応する電気抵抗を生じさせる。

抵抗モードで作動するポリマー材料の好ましいジオメトリーは、支持されているか、あるいは支持されていない薄いフィルムである。電気信号の応答の変化速度は、ポリマー材料の膨潤速度に比例する。応答時間を最大するために、ポリマー材料／ターゲット有機液体の質量比は最小としなくてはならず、そしてこれは薄いフィルムのジオメトリーにより達成することができる。

本発明の他の態様において、ポリマー材料を容量モードで作動させることができ、そして2つの導電性の多孔質および非多孔質の板の間にポリマー材料、好ましくは薄いフィルムを挟むことによって達成される。有機の液体および／または

蒸気に対する暴露はポリマー材料の膨潤を誘導し、そして導電性板の間の距離の対応する変化を生成して容量の信号を生ずる。

本発明のなお他の態様において、2つの機械的トランスデューサー（トランスミッターおよびレシーバー）、例えば、表面音波（SAW）装置の中に存在するもの、の間のポリマー材料を機械的に取付けることによって、ポリマー材料を音響伝導モードで作動させることができる。有機の液体および／または蒸気に対する暴露は、膨潤したポリマー材料の音響伝導性質を変化させて、トランスデューサーの信号の対応する変調を生じさせる。

本発明の他の面は、前述の検出器を製造する方法に関する。本発明のこの面によれば、膨潤性ポリマー材料を当業者によく知られている印刷技術により印刷回

路盤上の2つの導電性回路のトレースを直接横切って印刷するか、あるいは引き続いて回路に電氣的に接続される別の支持されたフィルム成分として印刷することによって、検出器を製造する。後者の方法の例は次の通りである：

前述のポリマー材料でコーティングされた支持フィルムを準備し；

前記ポリマーでコーティングされた支持フィルムを打抜いて、

約100～約1メガオーム／平方の抵抗を有する材料を形成し；そして

導電性ワイヤーを前記打抜いたフィルムに取付けるか、あるいは打抜きフィルムを回路板に直接接続する。

本発明のそれ以上の面は、本発明の検出器を含有する、種々の装置、例えば、煙り検出器、火災警報器およびカムコーダーおよびその他の電池パックに関する。電池パックの場合において、電池により動力を付与される装置に電池パックを接続する端子手段と、前記端子手段に接続された少なくとも1つの再充電可能な電池または一次電池を包含する電池と、前記電池に接続された本発明の検出器とからなる電池パックが提供される。この構成は近くの電池による漏れの検出を可能とする。

本発明のなお他の面において、検出器を容器中の流体の量を監視するための連続的レベルのインジケーターとして利用する。本発明のこの面は、液体との接触前と実質的に同一の形態にポリマー材料が戻る能力である。

第1図は、2つの導電性板の間に挟まれた未充填の有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料からなる、本発明の検出器の断面図である。

第2図は、ポリマーベース上に支持された導電性の充填された有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料からなる、本発明の検出器の断面図である。

第3図は、デュラセル・バッテリー・オペレーティング・システム (Duracell Battery Operating System) (以後「DBOS」) において使用する本発明の検出器を示す電子線図である。

前述したように、本発明の検出器は、必要に応じて、導電性板を充填することができる、有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料からなる、「

膨潤性ポリマー材料」とは、有機の液体および／または蒸気と接触したとき、体積膨張を示す、任意のポリマー、コポリマーまたはそれらの物理的混合物を意味する。有機の液体および／または蒸気を除去したとき、ポリマー材料はそのもと
の体積に戻ることが認められる。

本発明の検出器は、任意の幾何学的形態または形状、例えば、立方体、球または薄いフィルムであることができる。本発明の検出器の好ましい幾何学的形態は薄いフィルムである。前述したように、本発明の検出器は、その作動モードに依存して、担体材料上に支持されるか、あるいは非支持であることができる。

ここで、本発明の種々の検出器を示す添付図面について説明する。図面において同様な要素は同様な参照数字により言及されることが強調される。詳しくは、第1図において、容量検出器10が示されている。容量検出器10は、導電性板16および16'の間に挟まれた有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリ

マー材料14からなる。本発明において使用される導電性板16および16'は、慣用の導電性材料、例えば、Cu、Ag、黄銅、Sn、Ni、Auおよびその他から構成されている。この態様において、ポリマー材料14は導電性材料が充填されていない。板16および16'を伝送および受容の機械的トランスデューサーで置換する場合、装置は音響トランスデューサー型有機液体検出器として作動する。

第2図に示すような、本発明の他の態様において、検出器10は支持フィルム12からなる。支持フィルム12は、導電性板が充填された、有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料14でコーティングされている。あるいは、支持フィルム12は印刷された回路板またはカードであることができ、ここで充填された有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料が回路板またはカードの表面上にコーティングまたは印刷されている。

本発明において担体材料として使用される支持フィルム12は、マトリックスのコーティング溶媒中に溶解しないか、あるいはその完全性が前記溶媒によりに悪影響を受けない、任意の非導電性材料であることができる。好ましい材料は、ポリマーのフィルム、シートまたはラミネート、例えば、ポリエステル（ポリ（

エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(ナフタレンテレフタレート)を包含する)、芳香族複素環式ポリイミド(例えば、Kapton[®]、DuPontにより供給される)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンイオノマー(例えば、Surllyn[®]、DuPontにより供給される)、ポリブチレン、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド(例えば、Nylon[®]、DuPontにより供給される)、エチレン酢酸ビニル、酢酸セルロース、ポリウレタンおよびその他である。前述したように、支持フィルム12は印刷された回路板またはカードであることができる。

支持フィルムの厚さは本発明に対して決定的な限定ではなく、典型的には、支持フィルムは約0.5～50ミルの範囲の厚さを有する。

本発明において使用するポリマー材料14は任意の極性または非極性のエラストマーのポリマーまたはコポリマーであり、これらは好ましくは架橋されており、そして有機の液体および/または蒸気と接触したとき、膨潤する。前記ポリマーおよび/またはコポリマーの物理的混合物は、また、本発明において考えられる。用語「物理的混合物」は、本発明において、前記ポリマーおよび/またはコポリマーの間に化学的結合が形成されていない、ポリマーおよび/またはコポリマーの混合物を意味するために使用される。さらに、膨潤性ポリマー材料は約30℃以下のガラス転移温度を有して、有機の液体および/または蒸気と接触したとき膨張するために十分に移動性のポリマー鎖を有することが好ましいが、必要ではない。

ポリマー材料14の形成において使用できる適当なポリマーは下記のものを包含するが、これらに限定されない：フルオロエラストマー、ウレタン、ネオプレン、ポリアクリレート、ポリサルファイド、シリコーン、ブチルおよびその他。使用できる適当なポリマーの例は下記のものを包含するが、これらに限定されない：アクリロニトリル-ブタジエン、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-イソプレンおよびその他。本発明において使用する高度に好ましいポリマーは、フルオロエラストマー、例え

ば、商品名PLV2069でペロマー・ラプス (Pelomer Labs) から商業的に入手可能であるものである。

前述のポリマーおよびコポリマーは、ターゲットの有機の液体および／または蒸気に対する膨潤性ポリマーのそれぞれの極性の合致に依存して、極性または非極性の有機の液体および／または蒸気の検出に対して高度に感受性であることが強調される。

有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料14が充填されているとき、それは典型的には1集団の導電性粒子で充填されている。本発明において使用する導電性粒子は、この分野においてよく知られている慣用の導電体である。本発明において使用できる導電性粒子は下記のことを包含するが、これらに限定されない：カーボンブラック、グラファイト、銀、錫、金、パラジウム、ニッケルおよびその他。これらの導電性粒子の混合物、例えば、銀およびグラファイトも本発明において考えられる。本発明において使用する、高度に好ましい導電性粒子は、カーボンブラックとグラファイトとの混合物である。

導電性粒子は任意の形状であることができる。しかしながら、導電性粒子は平らな形状のフレークまたは球形の粉末であることが好ましい。典型的には、導電性粒子の大きさは、約10nm～約100ミクロンの範囲である。より好ましくは、導電性粒子の粒度は約0.01～約50ミクロンである。

本発明における非充填の膨潤性ポリマー材料または導電性充填膨潤性ポリマー材料はこの分野においてよく知られている慣用手段を使用して製造することができるか、あるいは商業的に入手可能であることを強調すべきである。商業的に入手可能な導電性充填膨潤性ポリマー材料の例は、Electrodag 501^R (Acheson Collids Inc. により供給されている) であり、これはフルオロエラストマー樹脂系中のカーボンブラックとグラファイトとの組合わせである。

典型的には、有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料は、ポリマー材料のマトリックスの中に分散した、約1～約90重量%の導電性粒子を含有する。より好ましくは、膨潤性ポリマー材料は約30～約70重量%の導電性

粒子を含有する。

ベース材料上に支持されているとき、有機の液体および／または蒸気で膨潤性のポリマー材料は薄いコーティングの形態であり、これは膨潤性ポリマー材料を

溶解することができる溶媒の中に導電性粒子を前分散させ、次いで膨潤性ポリマー材料を溶解することによって製造される。使用する膨潤性ポリマー材料の型に依存して、適当なコーティング溶媒は下記のものを包含するが、これらに限定されない：メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、テトラヒドロフランおよびその他。あるいは、マトリックスコーティング溶液は、商業的に入手可能な導電性コーティング溶液を適当な膨潤性ポリマー材料と混合することによって製造することができる。

支持フィルムに適用した後、導電性充填膨潤性ポリマー材料は約20オーム／平方～約1メガオーム／平方の抵抗を有する。より好ましくは、適用前の、導電性充填膨潤性ポリマー材料の抵抗は約1キロオーム／平方～約100キロオーム／平方であり、そして導電性粒子の質量／膨潤性ポリマーの質量の比を変化させることによって調節可能である。

充填された膨潤性ポリマーの溶液を、この分野においてよく知られている慣用のコーティング技術に従い、支持フィルム12の少なくとも1つの側面に、流延する、すなわち、適用する。例えば、充填膨潤性ポリマー材料を使用する支持フィルムのコーティングは、はけ塗り、浸漬、ナイフ塗布、グラビア、ワイヤバーコーティング、スプレーおよびその他により実施することができる。支持フィルムに充填膨潤性ポリマーのコーティング溶液を適用する好ましい手段は、ワイヤバーコーティングである。

再び、支持材料が回路板またはカードであるとき、当業者によく知られている印刷技術に従い、導電性粒子を含有する膨潤性ポリマー材料を回路板またはカードの回路素子上に直接印刷するか、あるいはそれをまず支持フィルム上に支持し、次いで銀エポキシ接着剤で回路板またはカード上に存在する回路に結合することが強調される。

本発明によれば、充填膨潤性ポリマー溶液の均一なコーティングを支持フィル

ムの表面に適用する。「均一な」とは、湿潤コーティングが約1～約30ミルの厚さを有することを意味する。上記範囲は乾燥前の湿潤コーティングの厚さを表すことが強調される。

次に、コーティングされた支持フィルムを当業者によく知られている条件および技術に従い乾燥する。コーティングされたフィルムを乾燥する1つの方法は空気乾燥であり、これはコーティングされたフィルムの大きさおよび選択したコーティング溶媒に依存して、約0.1～約1.0時間であることができる。コーティングされたフィルムを乾燥する他の方法は炉内加熱である。典型的には、炉乾燥を使用するとき、炉温度は約60～約150℃であり、そして乾燥加熱は約1～約30分である。どちらの乾燥技術を使用しても、コーティングの最終厚さは約0.1～約1.5ミルである。

乾燥後、コーティングされた支持フィルムを打抜いて、約20オーム/平方～約1メガオーム/平方の抵抗を有する形状にする。そのうえ、ポリマーの膨潤速度は有機液体/ポリマーの質量の増加に比例するので、装置の理想的形状は薄いフィルムであろう。

前述の性質のすべては、電気的通路の長さを最大すると同時に、全体の外側寸法を最小にする形状、例えば、「u」または「w」形の薄いフィルムに、コーティングされたフィルムを打抜くことによって、達成することができる。

本発明の次の工程は、導電性ワイヤー20、例えば、AgまたはCuワイヤーを打抜かれたコーティングされたフィルムに取付けることである。ワイヤーを薄いフィルムの任意のへりに取付けることができるが、ワイヤーを薄いフィルムのコーティングされた表面の最も遠い末端に取付けることが好ましい。ワイヤーはこの分野においてよく知られている慣用の電気的結合手段を使用して取付けられる。ワイヤー20を打抜きフィルムに電気的に結合する好ましい手段は、銀エポキシ充填熱可塑性または熱硬化性接着剤18、例えば、銀エポキシを使用することである。

有機の液体および/または蒸気で膨潤性のポリマー材料が支持フィルム上に支持されないとき、膨潤性ポリマー材料を2枚の導電性板または回路に電気的に接

続された2つのトランスデューサーの間に配置する。これらの場合において、膨潤性ポリマー材料は非支持の薄いフィルム形態であり、そして前述したように打抜き、板またはトランスデューサーの間に配置する。

上記において、本発明の検出器の基本的形態ならびに検出器を製造する方法を説明した。本発明の検出器は、有機液体、例えば、極性および／または非極性液体を含有する近くの源により発生されるか、あるいはそこから漏れる、前記有機液体の検出において有用である。また、容器中の有機液体のレベルを連続的にモニターするために、本発明の検出器を使用することができる。

下記において、電池パックにおける漏れ検出器として、本発明の検出器を使用することを説明する。電池パックは、電解質として極性有機液体を含有する、少なくとも1つの再充電可能な電池または一次電池からなる。このような電池の中に存在し、こうして本発明により検出することができる、適当な極性有機液体は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびその他である。これらの極性有機液体の混合物は、また、電池の中に存在することができる。

用語「再充電可能な電池」は、本発明において、再充電可能なリチウムイオン(LiIon)、ニッケル金属水素化物(NiMH)またはニッケルカドミウム(NiCad)電池を意味するために使用される。本発明において使用する好ましい再充電可能な電池は、LiIon電池である。

本発明によれば、極性有機の液体および／または蒸気を検出する電池が提供される。この電池は、電池により動力を付与される装置にパックを接続する端子手段と、前記端子手段に接続された前述の再充電可能な電池の少なくとも1つを含む電池と、前記電池に電気的に接続された本発明の検出とからなる。再充電可能

な電池を一次電池で置換することができる。一次電池は、例えば、Kirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、Vol. 13、1978、pp. 503-545に記載されている。

電池における漏れが前述の配置により検出されるとき、電気信号は漏れ検出器によりコンピューター、フューズまたはこのような漏れをユーザーに警報する他

の装置に送られる。漏れを警報する好ましい装置は、高度に洗練された電池装置、例えば、デュラセル・バッテリー・オペレーティング・システム (Duracell Battery Operating System) (DBOS) であり、これはASIC (Application Specific Integrated Circuit) ハードウェア、CPU、アナログ/デジタル変換器、電流測定手段、温度測定手段、パック電圧測定手段、電池電圧測定手段、ROM、RAM、RAMデータ・バック・アップ回路、12C/SMBUSインターフェース、クロック発生回路、ウェイク・アップ・コンパレーター回路、LEDドライバー、インターフェース回路、操作のハードウェアモード、ランモード、エントリ/出口、サンプルモード：エントリ/出口およびスリープモード：エントリ/出口を含む。DBOSの完全な論考は下記の特許出願の中に見出される：普通に所有された米国特許出願第08/336,945号、1994年11月10日提出、現在米国特許第5,633,573号；および米国特許出願第08/318,004号、1994年10月4日提出、現在米国特許第5,606,242号；ならびに同時継続および普通に所有された米国暫定的出願第60/034,320号、1996年12月20日提出、それらの内容は引用することによって本明細書の一部とされる。

第3図について説明すると、第3図は、典型的なDBOSモジュールで導電性粒子が充填された、支持された膨潤性ポリマー材料からなる、本発明の検出器の

使用を示す。この図面において、C1、C2およびC3はLiIon電池を意味し、これらは直列に互いに接続されている；Q1およびQ2はトランスマッターであり、これらは抵抗器R5を通してLiIon電池に接続されている；F1はフューズである；R1およびV1は、それぞれ、正および負の端子の間の抵抗および電圧である。本発明の検出器は、また、DBOSモジュールの正および負の端子の間に位置する。このモジュールは2つの主要な機能的ブロック、すなわち、過電圧保護および燃料計を有し、それらの機能は前述の同時継続米国出願にいつそう詳細に記載されている。それは、また、電子スイッチ回路およびデータ通信一口、それぞれ、12Cおよび口を含有し、これらは典型的にはコンピュータ

一に接続されている。

本発明によれば、本発明の検出器が極性の有機の液体および／または蒸気に暴露されたとき、その電気抵抗は電圧V1を増加させる。第3図に示す電子スイッチ回路は電圧の増加にตอบสนองしてトリップするように設計され、こうしてそれは低い抵抗の通路を提供し、フューズF1を飛ばす。

本発明の検出器は、電池における漏れに使用されることに加えて、有機液体（極性および／または非極性の）および／または蒸気が雰囲気の中に発せられる他の領域において使用することができる。本発明の検出器についての他の用途の例は下記のことを包含するが、これらに限定されない：溶媒貯蔵領域、船底ビルジ隔室、化学的蒸気フード、火災警報器、煙突、自動車エンジン隔室、溶剤コーティング製造操作およびその他。

例えば、船底ビルジ隔室において使用するとき、ガソリン（非極性液体）が隣接する燃料タンクから漏れる場合、ガソリンまたはその蒸気は検出器の非極性ポリマー材料を膨潤させ、抵抗の変化を引き起こすなどし（どのような型の検出器を使用するかに依存して）そして相応して警報をトリップする。

下記の実施例により、本発明の範囲を例示する。これらの実施例は例示のみを

目的とし、その中に記載される態様に本発明は限定されない。

実施例 1

4ミルのKapton[®] (DuPontにより供給されるポリイミドの支持フィルム) を12ミルのElectrodag[®] 502 (Acheson Colloids Inc. により供給されるメチルエチルケトン中に溶解された炭素充填フルオロエラストマー) でコーティングし、空気乾燥した。Electrodag[®] 502の最終コーティングは約0.4ミルの厚さおよび1キロオーム／平方の比抵抗を有した。次いでコーティングされたフィルムを1平方インチに切断し、そして接着剤として銀エポキシ樹脂 (Epoxy Technology Inc. により供給されるEpotek[®] E3114) で細い銅 (Cu) のワイヤーを切断フィルムのへりに結合した。1MのLiPF₆EC (エチレンカーボネート) : DMC (ジメチルカーボネート) リチウムイオン電池の電解質蒸気

(蒸気相中の100%飽和)に暴露したとき、抵抗は60秒以内に2倍以上のファクターだけ増加する。この実施例において証明されるように、導電性充填膨潤性ポリマー材料でコーティングされた支持フィルムはリチウムイオン電池中の漏れ検出器として効果的に使用することができる。

実施例2

4ミルのポリエステルフィルムを、14ミルのElectrodag[®]501 (Acheson Colloids Inc.) : PLV2069Viton[®] (Pelomer Labs) 溶液の50 : 50混合物でバーコーティングし、60℃において30分間乾燥した。コーティングの乾燥フィルム厚さは約0.7ミルであった。次に、コーティングされたポリエステルフィルムの0.62×0.20インチの長方形の切片を切断し、そしてAgエポキシ (Epoxy Technology Inc. により供給されるEpotek[®]E3114) で最も長い距離のへりにワイヤーを電気的に結合した。装置の常態の抵抗は40～50

キロオームであった。1MのLiPF₆EC : DMCの1 : 1のLiIon電解質の蒸気に暴露したとき、抵抗は1分で130キロオームに増加し、2分以内に1メガオームより大きかった。

実施例3

下記のポリマー溶液の7ミルの湿潤引落しを4ミルのMylar[®]支持フィルム (DuPont により供給されるポリエステルフィルム) 上に流延させた :

材料	供給会社	重量部
Cabot XC72	Cabot Corp.	10
カーボンブラック		
K544グラファイト	Lonza Corp.	50
3781ウレタン溶液	KJ Quinn Corp.	10
Tamol 165分散剤	Rohm and Haas	0.6
メチルエチルケトン	—	100
ブタノール	—	10

カーボンブラック、グラファイトおよびTamol 165を溶媒中でボールミルにより前分散させ、次いでウレタンポリマー溶液を添加した。流延フィルムを乾燥した後、0.62×0.20インチの長方形切片を切断し、電気リード線をEpotek®E3114 (Epoxy Technology Inc.) で最も長いへりにAgエポキシ結合し、130℃において約30分間硬化させた。この装置の抵抗は、標準的オームメーターで測定して、27キロオームであった。1MのLiPF₆エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート1：1蒸気に暴露したとき、抵抗は約1分で70キロオームに上昇した。

実施例4

下記のアクリルポリマー溶液を混合することによって、アクリルマトリックスフィルムを製造した：

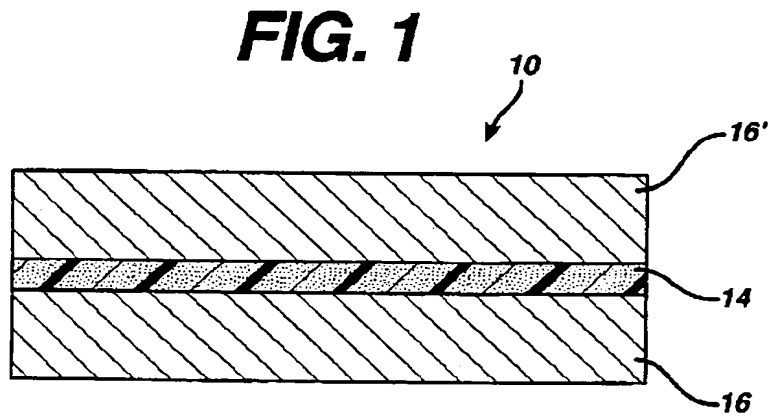
成分	重量部
Electrodag 114*	50
Gelva 2480*	50
* Acheson Colloids Inc. により供給される炭素／アクリル混合物。	
** Monsanto Chemical により供給されるアクリルポリマー溶液。	

14ミルの湿潤引落しを4ミルのポリエステル支持フィルム上に流延し、乾燥して、3ミルの乾燥アクリル／炭素のコーティングを形成した。コーティングが乾燥した後、Gelva 2480は架橋して、コーティングを不溶性としたが、溶媒中で膨潤性とする。長方形切片（0.62×0.20インチ）を切断し、電気リード線をEpotek®E3114 (Epoxy Technology Inc.) で最も長いへりに銀／エポキシで結合し、130℃において約30分間加熱硬化させた。フィルムをマルチオームメーターに取付け、抵抗を記録した。この装置の抵抗は10キロオームであった。1MのLiPF₆エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート1：1蒸気に暴露したとき、抵抗は約2分で28キロオームに上昇し、そして15分で380キロオームに上昇した。

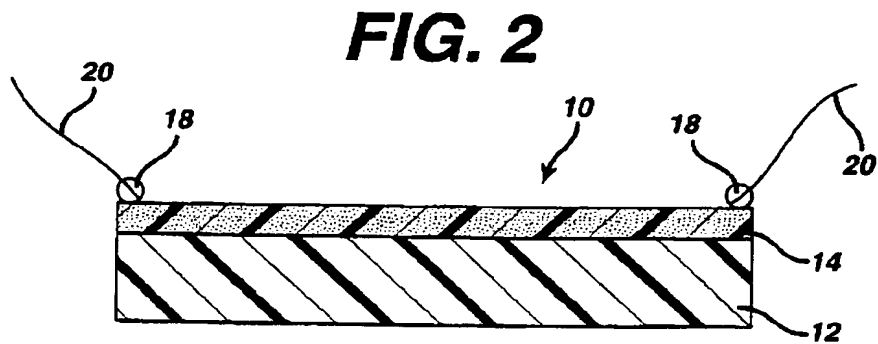
上記態様および実施例は本発明の範囲および精神を例示するために与えられた。これらの態様および実施例から、他の態様および実施例は当業者にとって明らかとなるであろう。これらの他の態様および実施例は本発明の範囲内である。した

がって、本発明は添付された請求の範囲によってのみ限定されるべきである。

【図 1】

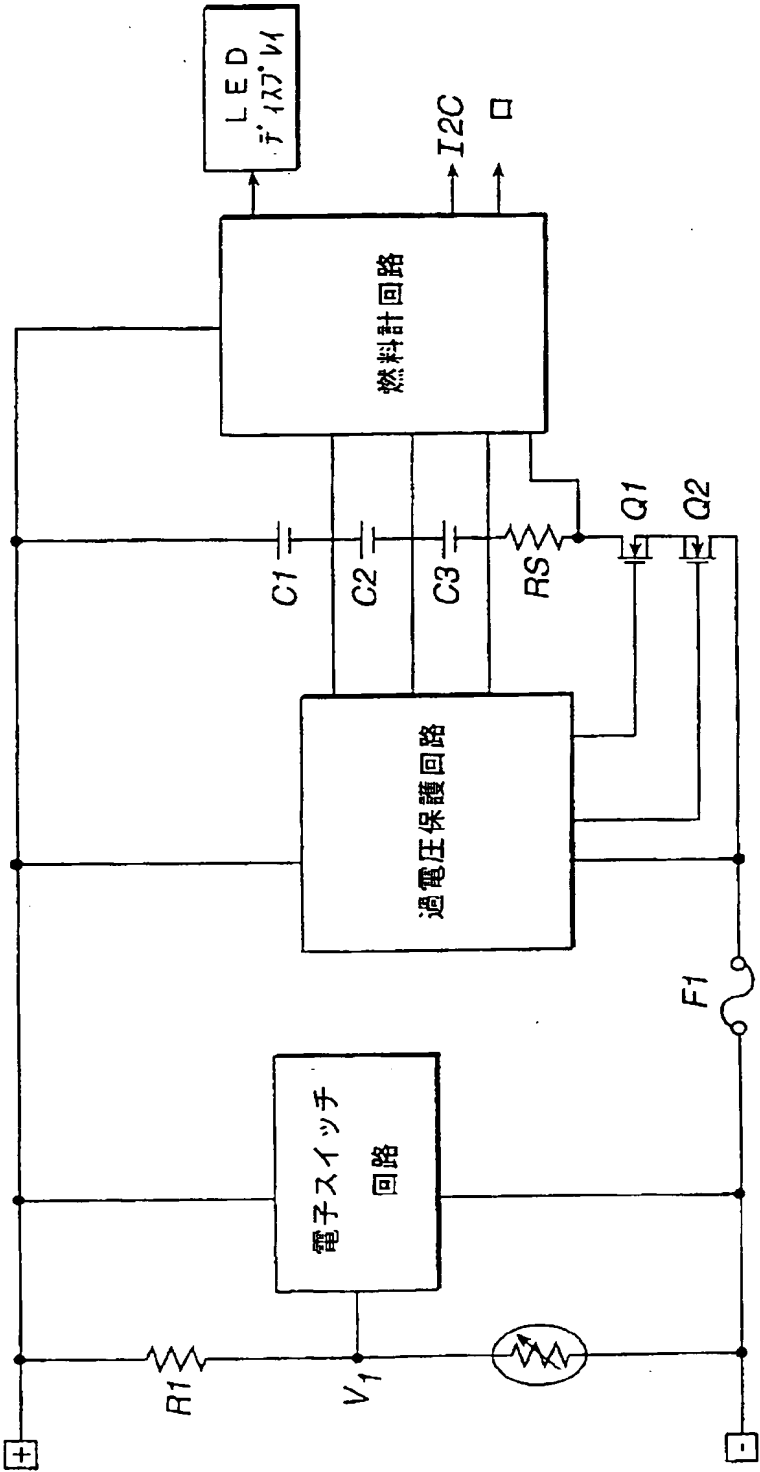


【図 2】



【図 3】

FIG. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01M3/04 H01M10/42 G01N27/12		International Application No. PCT/US 98/13121
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01M H01M G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 007, 31 March 1998 -& JP 08 261969 A (HE HOLDINGS INC DBA HUGHES ELECTRON), 11 October 1996 see abstract	1, 3, 4, 8, 9, 11, 35
X	US 4 125 822 A (PERREN BENNO ET AL) 14 November 1978	1-5, 9-19, 25-34 22-24, 38-40
Y	see the whole document	
Y	DE 42 20 494 A (ZAHNERT KLAUS DR ING) 5 January 1994 see the whole document	22-24, 38-40
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 October 1998		Date of mailing of the international search report 21/10/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 65 1 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer De Vos, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/13121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 281 (P-1228), 17 July 1991 & JP 03 096846 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD;OTHERS: 01), 22 April 1991 see abstract	1,2,5-12
X	US 4 605 923 A (MARSHALL ALLEN T) 12 August 1986 see column 3, line 21 - column 6, line 59	1,8-11, 21
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 005, 30 April 1998 & JP 10 012284 A (NIPPON MORI ENER G KK), 16 January 1998 see abstract	1,22,38, 39
P,X	DATABASE WPI Section EI, Week 9828 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class S02, AN 98-317409 XP002080623 & JP 10 115569 A (SAMSUNG DENKAN KK) , 6 May 1998 see abstract	22,38
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 139 (E-1519), 8 March 1994 & JP 05 326032 A (FUJITSU LTD), 10 December 1993 see abstract	1,22,38
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 017 (E-154), 22 January 1983 & JP 57 174872 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 27 October 1982 see abstract	1,22
A	US 4 948 683 A (PICOZZI JAMES R ET AL) 14 August 1990 see column 2, line 28-37; claims 1,2,4	1,22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 148 (P-133), 7 August 1982 & JP 57 069277 A (CITIZEN WATCH CO LTD), 27 April 1982 see abstract	22,38
A	US 5 399 445 A (TINKER LAWRENCE A) 21 March 1995 see column 6, line 44 - column 8, line 36	22,23,38
-/-		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/13121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 460 (E-1419), 23 August 1993 & JP 05 109436 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 30 April 1993 see abstract ---	22
A	GB 2 164 200 A (TADIRAN LTD) 12 March 1986 see page 1, line 43 - page 2, line 22 ---	22,23,38
A	WO 91 03734 A (AUSTRIA TECH & SYSTEM TECH ;CHEMIEFASER LENZING AG (AT)) 21 March 1991 see page 7, line 19 - page 11, line 8 -----	1-20, 25-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter-
national Application No
PCT/US 98/13121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4125822 A	14-11-1978	DE 2251952 A	09-05-1974
		DE 2344778 A	27-03-1975
		AT 341810 B	27-02-1978
		AT 894973 A	15-06-1977
		BE 806239 A	15-02-1974
		CH 583905 A	14-01-1977
		FR 2204304 A	17-05-1974
		GB 1444994 A	04-08-1976
		JP 49096796 A	12-09-1974
		NL 7314236 A,B,	25-04-1974
		SE 411149 B	03-12-1979
DE 4220494 A	05-01-1994	NONE	
US 4605923 A	12-08-1986	NONE	
US 4948683 A	14-08-1990	NONE	
US 5399445 A	21-03-1995	NONE	
GB 2164200 A	12-03-1986	DE 3531877 A	13-03-1986
		FR 2569904 A	07-03-1986
		JP 61116633 A	04-06-1986
WO 9103734 A	21-03-1991	AT 403527 B	25-03-1998
		AT 57190 A	15-07-1997
		DE 59010077 D	29-02-1996
		EP 0489826 A	17-06-1992
		FI 100618 B	15-01-1998
		US 5348761 A	20-09-1994
		WO 9103735 A	21-03-1991
		EP 0489825 A	17-06-1992
		JP 5505234 T	05-08-1993

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW